

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-338872
 (43)Date of publication of application : 22.12.1998

(51)Int.CI. C09K 11/06
 G09F 9/30
 H05B 33/14
 H05B 33/22

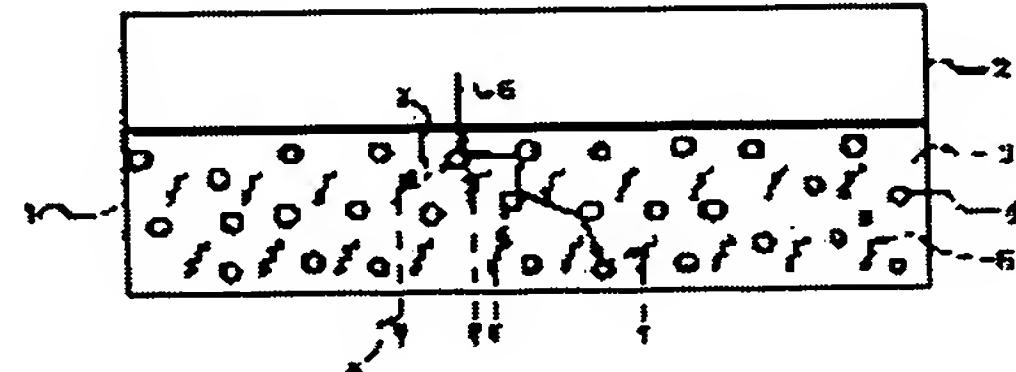
(21)Application number : 09-166627 (71)Applicant : TDK CORP
 (22)Date of filing : 09.06.1997 (72)Inventor : ONIZUKA OSAMU
 INOUE TETSUJI
 EBISAWA AKIRA
 NAKANO MUTSUKO

(54) COLOR CONVERSION MATERIAL AND ORGANIC EL COLOR DISPLAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a color conversion material which can convert blue light to red light directly at a high efficiency and an org. EL color display which can emit colored light without using a plurality of org. EL materials and which has a simple construction and a high resolution.

SOLUTION: A conversion efficiency as high as 10% or higher is achieved without causing the interaction between fluorescent materials by using a color conversion material which comprises a high-molecular material 1 having a light transmission in the visible range of 90% or higher, a fluorescent dye 5 contained therein, and a fluorescent pigment 4 dispersed therein and of which the wavelength of incident light before conversion is 520 nm or lower and the max. wavelength of emitted light after conversion is 580 nm or higher.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-338872

(43)公開日 平成10年(1998)12月22日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

G 0 9 F 9/30

3 6 5

G 0 9 F 9/30

3 6 5 A

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

33/22

33/22

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全8頁)

(21)出願番号

特願平9-166627

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(22)出願日

平成9年(1997)6月9日

(72)発明者 鬼塚 理

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
一ディーケイ株式会社内

(72)発明者 井上 鉄司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
一ディーケイ株式会社内

(72)発明者 海老沢 晃

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
一ディーケイ株式会社内

(74)代理人 井理士 石井 陽一

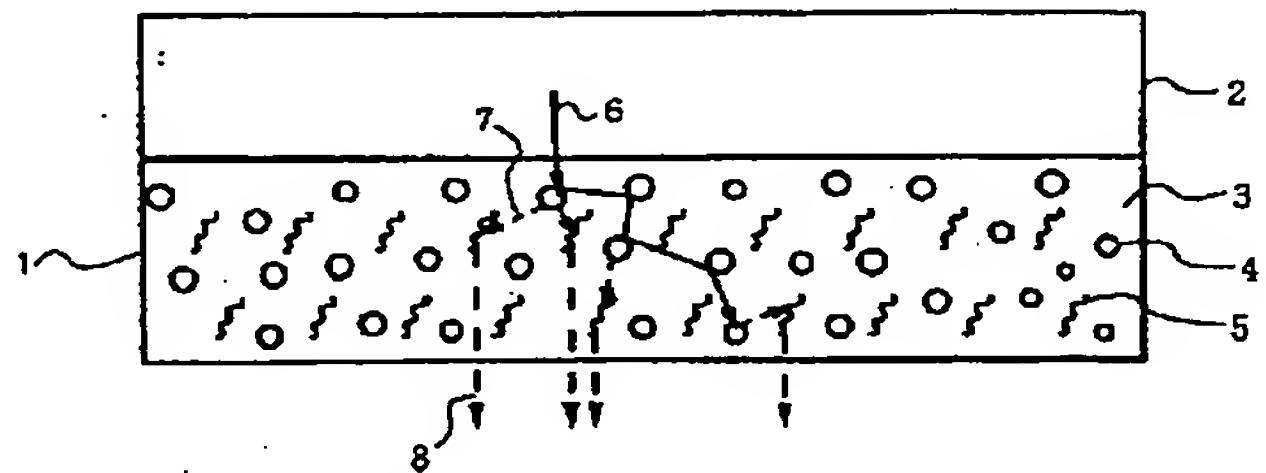
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 色変換材料およびこれを用いた有機ELカラーディスプレイ

(57)【要約】

【課題】 青色光から直接赤色光に高い効率で変換可能な色変換材料、および複数の有機EL発光材料を用いることなく、カラー発光が可能で、しかも簡単な構成で高効率、かつ高解像度の有機ELカラーディスプレイを実現する。

【解決手段】 可視光領域での光の透過率が90%以上の高分子材料中に、蛍光染料を含有し、さらに蛍光顔料粒子が分散されており、変換前の入射した光の波長が520nm以下であって、この入射した光を変換した後の発光極大波長が580nm以上である色変換材料とすることにより、蛍光材料同士の相互作用がなく、変換効率が10%以上と、高い変換効率を実現できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 可視光領域での光の透過率が 90 % 以上の高分子材料中に、蛍光染料を含有し、さらに蛍光顔料粒子が分散されており、変換前の入射した光の波長が 520 nm 以下であって、この入射した光を変換した後の発光極大波長が 580 nm 以上であり、変換効率が 10 % 以上である色変換材料。

【請求項 2】 前記蛍光顔料粒子の蛍光波長が、前記蛍光染料の蛍光波長より短波長である請求項 1 の色変換材料。

【請求項 3】 前記蛍光染料の蛍光波長が、前記蛍光顔料粒子の蛍光波長より短波長である請求項 1 の色変換材料。

【請求項 4】 前記蛍光顔料粒子は、体積含有率が 1 ~ 80 % である請求項 1 ~ 3 のいずれかの色変換材料。

【請求項 5】 前記蛍光染料は、高分子材料中における重量濃度が 0.001 ~ 30 % である請求項 1 ~ 4 のいずれかの色変換材料。

【請求項 6】 前記蛍光顔料および/または蛍光色素を 2 種以上含有する請求項 1 ~ 5 のいずれかの色変換材料。

【請求項 7】 スクリーン印刷、あるいはフォトリソグラフによりパターン形成されている請求項 1 ~ 6 のいずれかの色変換材料。

【請求項 8】 発光極大波長が 520 nm 以下の有機 EL 素子体と、請求項 1 ~ 7 のいずれかの色変換材料と、赤、緑および青のカラーフィルターとを有する有機 EL カラーディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、蛍光物質と有機化合物を用いた有機 EL 発光素子（以下、有機 EL 素子ともいう）とを有するディスプレイに関し、さらに詳細には、カラーディスプレイに関する。

【0002】

【従来の技術】 有機 EL 素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、陰極と陽極とで挟んだ構成を有し、前記薄膜に電子および正孔を注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して発光する素子である。

【0003】 有機 EL 素子の特徴は、10 V 前後の低電圧で数 100 ~ 10,000 cd/m² 程度の高輝度の面発光が可能であることで注目されている。

【0004】 ところで、このような有機 EL 素子を用いたディスプレイとして、種々の応用例が考えられるが、中でもカラーディスプレイへの応用は重要な課題である。発光体をカラーディスプレイとして応用する方式として、以下の 3 つの場合が考えられる。まず第 1 に、R, G, B (赤色、緑色、青色) 各画素に各々異なった

発光材料を用いる方法が考えられる。このような試みとしては、例えば SID 96 DIGEST · 185 14. 2: Novel Transparent Organic Electroluminescent Devices G. Gu, V. B ulovic, P. E. Burrows, S. RForrest, M. E. Tompson に記載されたカラー発光素子が知られている。しかし、ここに記載されているカラー発光素子 (heterostructure organic light emitting devices) は、R, G, B 各々に対応した発光層 (Red ETL, Green ETL, Blue ETL) を積層する多層構造である。また、各画素をマトリクス状に配置することとすると、有機 EL 素子は真空蒸着法により製膜されるため、パターン形成のためのマスクに限界がある。また、有機 EL 材料は有機溶剤に可溶なため、ホトリソグラフによるパターン形成も困難である。このため、高精度の表示装置が得られないという問題がある。

【0005】 第 2 に、白色に発光する有機 EL 材料を用い、カラーフィルターを介在させることにより R, G, B の各発光色を得る方式が考えられる。しかし、単独の材料で白色発光する発光効率の高い有機 EL 材料は知られておらず、また R, G, B それぞれに対応した有機 EL 材料を発光させることも考えられるが、単に白色光を得るために複雑な構成を必要とし現実的でない。また、仮に R, G, B それぞれに対応した有機 EL 材料を発光させるとすると、各材料の発光輝度や寿命が異なるため、初期の発光輝度において、最も輝度の低い材料に、全体の輝度が制限されてしまう。また、時間と共に色調が変化してしまい、素子設計が困難となり、実用的でない。

【0006】 第 3 に、青色発光する有機 EL 材料を用いて青色発光させ、この青色光を蛍光材料で構成された色変換層により、緑色光と、赤色光とに変換する方式が考えられる。この方式は、単独の青色有機 EL 素子のみで構成できるため、構成が単純で安価であるばかりか、色変換層をパターン形成することによりフルカラー化できる点で優れた方式といえる。しかし、例えば特開平 3-152897 号公報に記載されているように、青色から直接赤色に高い効率で変換できる蛍光材料は、いまだ知られていない。これは、青色に高い吸収係数を持ち、かつ赤色に高い蛍光収率を持つようなストークシフトの大きな蛍光材料が見あたらないことによるもので、有機分子の分子軌道からいっても、このような性質を有する物質を得ることは困難である。このため、このような方式では、低い発光輝度の赤色光に合わせて全体の発光輝度を調整することとなり、高輝度のディスプレイを得ることができないという問題がある。

【0007】 ここで、青色光を吸収して緑色光を発光する蛍光材料と、緑色光を吸収して赤色光を発光させる蛍光材料とを単純に混合し、青色光から赤色光に変換することも考えられる。ところが、このように単に蛍光材料を混合しただけの色変換材料では、蛍光材料同士の相互作用により、蛍光の発光効率が著しく低下してしまうた

め事実上使用することができない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、青色光から直接赤色光に高い効率で変換可能な色変換材料を実現することである。

【0009】また、複数の有機EL発光材料を用いることなく、カラー発光が可能で、しかも簡単な構成で高効率、かつ高解像度の有機ELカラーディスプレイを実現することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(8)の構成により達成される。

(1) 可視光領域での光の透過率が90%以上の高分子材料中に、蛍光染料を含有し、さらに蛍光顔料粒子が分散されており、変換前の入射した光の波長が520nm以下であって、この入射した光を変換した後の発光極大波長が580nm以上であり、変換効率が10%以上である色変換材料。

(2) 前記蛍光顔料粒子の蛍光波長が、前記蛍光染料の蛍光波長より短波長である上記(1)の色変換材料。

(3) 前記蛍光染料の蛍光波長が、前記蛍光顔料粒子の蛍光波長より短波長である上記(1)の色変換材料。

(4) 前記蛍光顔料粒子は、体積含有率が1～80%である上記(1)～(3)のいずれかの色変換材料。

(5) 前記蛍光染料は、高分子材料中における重量濃度が0.001～30%である上記(1)～(4)のいずれかの色変換材料。

(6) 前記蛍光顔料および/または蛍光色素を2種以上含有する上記(1)～(5)のいずれかの色変換材料。

(7) スクリーン印刷、あるいはフォトリソグラフによりパターン形成されている上記(1)～(6)のいずれかの色変換材料。

(8) 発光極大波長が520nm以下の有機EL素子体と、上記(1)～(7)のいずれかの色変換材料と、赤、緑および青のカラーフィルターとを有する有機ELカラーディスプレイ。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。本発明の色変換材料は、可視光領域での光の透過率が90%以上の高分子材料をバインダーとし、このバインダー中に有機溶媒に実質的に溶解せず、高分子材料と相溶しない難溶の蛍光顔料粒子を分散状態で、また、有機溶媒に溶解し、高分子材料と相溶する蛍光染料を溶解状態で含有する。そして、この色変換材料に変換前に入射した光の波長が520nm以下であって、この入射した光を変換した後の発光極大波長が580nm以上であり、その変換効率は10%以上である。

【0012】このように、蛍光顔料粒子と、蛍光色素とを混在させることにより、2種類の蛍光材料が固相内で

分離され、蛍光材料同士の相互作用がほとんど無くなり、青色光を吸収して緑色光を発光する蛍光材料と、緑色光を吸収して赤色光を発光させる蛍光材料との変換が効率良く行われ、色変換材料全体として青色光から直接赤色光に高い効率で変換可能となる。

【0013】蛍光顔料粒子としては、基本的には蛍光量子効率が高いものが好ましく、特にEL発光波長域に吸収が強いことが好ましい。これらは、青色光を吸収して緑色光を放出するものであっても、緑色光を吸収して赤色光を放出するものであってもよく、前者の場合には組み合わせる染料が緑色光を吸収して赤色光を放出するものとなり、後者の場合には青色光を吸収して緑色光を放出するものとなる。

【0014】具体的には、吸収波長の極大が青色吸収である場合には、好ましくは400～520nm、特に430～480nm、半値幅は100～200nm程度であることが好ましい。また、この場合の蛍光スペクトルの発光極大波長 λ_{max} が、好ましくは500～560nmの範囲であり、その半値幅は、通常200nm以下、好ましくは100nm程度である。一方、吸収波長の極大が緑色吸収である場合には、好ましくは500～620nm、特に530～580nm、半値幅は100～200nm程度であることが好ましい。また、この場合の蛍光スペクトルの発光極大波長 λ_{max} が、好ましくは580～640nmの範囲であり、その半値幅は、通常200nm以下、好ましくは100nm程度である蛍光物質が好ましい。なお、これらの波長帯域の中から、組み合わせる染料と顔料である蛍光材料同士のストークシフトの好適なものを選択することが好ましい。

【0015】実際には、蛍光顔料は顔料色素型と、合成樹脂固溶型の2種類に大別できる。顔料色素型として、アゾ系、フタロシアニン系、アントラキノン系、キナクリドン系、イソインドリノン系、チオインジゴ系、ペリレン系、ジオキサジン系等が挙げられ、これらの中から選択すればよいが、特にアゾ系、イソインドリノン系、あるいはBASF社のルモゲンカラー(Lumogen Color)が好ましい。合成樹脂固溶型は、後述の蛍光染料を、尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、アルキド樹脂、アリルスルホン樹脂、フェノール樹脂等から選択される樹脂に、溶解・硬化後、粉碎して微粉末として得られる。

【0016】このような顔料は、後述の高分子材料(バインダー)および塗布用有機溶媒中に分散されていることが好ましく、従って、この顔料はこのような高分子材料および有機溶媒に難溶であることが必要である。また、このような高分子材料および有機溶媒に対する顔料の体積占有率は、1～80%、好ましくは10～60%、特に20～40%程度が好ましい。顔料の粒径としては、特に制限するものではなく、形成される光変換層の厚みより小さいものであれば良く、好ましくは、10

0～10000nm、特に500～2000nm程度のものが好ましい。

【0017】有機溶媒および高分子材料に可溶の蛍光染料としては、具体的にはレーザー用色素などが適しており、ローダミンB、ローダミン6G等のキサンテン系色素、4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチルリン)-4H-ピラン(DCM)等のシアニン系色素、1-エチル-2-(4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル)ピリジウム-パーコラレイト(ピリジン1)等のピリジン系色素、オキサジン系色素、クリセン系色素、チオフラビン系色素、ペリレン系色素、ピレン系色素、アントラセン系色素、アクリドン系色素、アクリジン系色素、フルオレン系色素、ターフェニル系色素、エテン系色素、ブタジエン系色素、ヘキサトリエン系色素、オキサゾール系色素、クマリン系色素、スチルベン系色素、ジ-およびトリフェニルメタン系色素、チアゾール系色素、チアジン系色素、ナフタルイミド系色素、アントラキノン系色素等が挙げられ、中でもローダミンB、ローダミン6G等のキサンテン系色素、クマリン系やナフタルイミド系色素が適している。

【0018】この染料は後述の高分子材料および有機溶媒に可溶であって、組み合わせる顔料や、その種類によるが、前記高分子材料中に、好ましくは重量濃度で0.01～30%、特に0.1～10%、さらには0.5～5%の範囲で存在することが好ましい。

【0019】バインダーは基本的に蛍光を消光しないような材料を選びよく、スクリーン印刷、フォトリソグラフィー等で微細なパターニングができるようなものが好ましい。また、ITOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。具体的には、例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸またはポリメタクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラールおよびこれらの誘導体、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂等が挙げられ、中でも感光性あるいは非感光性のポリイミド樹脂、およびアクリル樹脂が好ましい。このようなバインダーは、可視光領域での光の透過率が90%以上、好ましくは95%以上であることが好ましい。

【0020】有機溶媒は、使用するバインダーや溶解される蛍光染料により、適宜公知の有機溶媒から選択すれば良く、炭化水素系として、トルエン、キシレン、脂肪族混合溶剤、脂肪族芳香族混合溶剤、芳香族混合溶剤等が挙げられ、アルコール系として、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、シクロヘキサノール等が挙げられ、エステル系として、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸シクロヘキシル等が挙げられ、ケトン系としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、ジイソブチルケトン、イソホロン、

ダイアセトシアルコール等が挙げられ、エーテル・アルコール系として、メチルセロソルブアセテート、セロソルブアセテート、カルビトールアセテート等が挙げられる。

【0021】上記有機溶媒中に、バインダーおよび蛍光染料を溶解させ、蛍光顔料を分散させて、光変換材料とする。このような光変換材料をディスプレイ等に用いる場合、蛍光変換層として薄膜状に発光体等の近くに(下記図1の例では発光体層2の下に隣接して)配置すればよい。蛍光変換層として設ける手段としては、印刷あるいは塗設すればよく、具体的には、印刷する場合にはスクリーン印刷等が好ましく、塗設する場合としては、コーティング法が好ましい。コーティング法としては、バーコーティング法、グラビアやリバース等のロールコーティング法、ドクターナイフ法やエアナイフ、ノズルコーティング法、スピンドルコーティング法等の通常の方法を用いることができる。またパターン形成する場合にはホトリソグラフィーを併用する。

【0022】本発明の光変換材料の好ましい構成例を図1に示す。図1は本発明の光変換材料を用いたディスプレイの概略構成図である。

【0023】図において、本発明の光変換材料を用いた光変換層1は、バインダー3中に、蛍光顔料粒子4と、蛍光染料(実際は溶解しているが図では概念的に表している)5と有し、さらにこの光変換層1に隣接して、図示例では光変換層1の上に有機EL素子体等の青色光を発光する発光体層2を有する。

【0024】ここで、発光体層2から発した青色光6は、光変換層1中の蛍光顔料粒子4に当たるとその一部は蛍光顔料粒子4の蛍光物質を励起させ、緑色の蛍光7を発光させる。この緑色蛍光7は光変換層1中にくまなく溶解している蛍光染料5に吸収され、この蛍光染料の蛍光物質を励起させ、赤色蛍光8を発光させる。このようにして、次々と、発光体層2からの青色光6が赤色蛍光8に変換される。さらに、蛍光顔料粒子4に吸収されずに反射した青色光6は、別の蛍光顔料粒子4と当たり、これにその一部が吸収される。このように、発光体層2の発光である青色光6の光路は、実質的に長くなり、効率が向上する。また、青色光6の一部は直接蛍光染料5にも吸収され赤色蛍光8を発光することとなる。

【0025】本発明の光変換材料をカラーディスプレイに使用する場合、組み合わせる青色透過層と、緑色透過層と、赤色透過層にはカラーフィルターを用いることが好ましい。カラーフィルターには、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いてもよいが、使用する発光体、例えば有機ELの発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調製し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の光をカットできるカラ

・ フィルターを用いることが好ましく、これにより素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。このときカットする光は緑の場合 560 nm 以上の波長の光および 480 nm 以下の波長の光であり、青の場合 490 nm 以上の波長の光であり、赤の場合 580 nm 以下の波長の光である。このようなカラーフィルターを用いて、NTSC 標準、あるいは現行の CRT の色度座標に調整することが好ましい。このような色度座標は、一般的な色度座標測定器、例えばトプコン社製の BM-7、SR-1 等を用いて測定できる。カラーフィルター層の厚さは 0.5 ~ 20 μm 程度とすればよい。

【0026】また、誘導体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしてもよい。

【0027】本発明の光変換材料は、好ましくは有機 EL 素子と組み合わせて高効率のカラーディスプレイとすることができる。

【0028】このような有機 EL 発光素子体の構成例を図 2 に示す。図 2 に示される有機 EL 発光素子体は、光変換層（図示せず）上に透明電極としての陽電極 22、正孔注入層 23、正孔輸送層 24、発光層 25、電子注入輸送層 26、陰電極 27 を順次有する。

【0029】本発明の EL 素子体は、図示例に限らず、種々の構成とすることができます、例えば電子注入・輸送層を省略し、あるいは発光層と一体としたり、正孔注入層と正孔輸送層を一体とした、正孔注入・輸送層としてもよい。

【0030】陰電極は蒸着やスパッタ法により成膜し、発光層等の有機物層は真空蒸着等により、陽電極は上記の方法により成膜することができるが、これらの膜のそれぞれは、必要に応じてマスク蒸着または膜形成後にエッチングなどの方法によってパターニングでき、これによって、所望の発光パターンを得ることができる。さらには、基板が薄膜トランジスタ（TFT）であって、そのパターンに応じて各膜を形成することでそのまま表示および駆動パターンとすることもできる。最後に、SiO₂ や Al 等の無機材料、テフロン等の有機材料からなる保護層を形成すればよい。

【0031】陰電極の構成材料としては、電子注入を効果的に行うために、低仕事関数の物質として、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr 等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む 2 成分、3 成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えば Ag · Mg (Ag : 1 ~ 20 at%)、Al · Li (Li : 1 ~ 20 at%)、In · Mg (Mg : 50 ~ 80 at%)、Al · Ca (Ca : 5 ~ 20 at%) 等が好ましい。

【0032】また、陰電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすればよく、50 nm 以上、好ましくは 100 nm 以上とすればよい。また、その上限値

には特に制限はないが、通常膜厚は 100 ~ 500 nm 程度とすればよい。

【0033】保護層は、透明であっても不透明であってもよく、透明とする場合には、透明な材料（例えば SiO₂、Si ALON 等）を選択して用いるか、あるいは厚さを制御して透明（好ましくは発光光の透過率が 80 % 以上）となるようにすればよい。一般に、保護層の厚さは 50 ~ 1200 nm 程度とする。保護層の形成方法については特に限定するものではなく、蒸着等でもよいが、スパッタ法によれば、陰電極との連続成膜が可能である。

【0034】次に、本発明の EL 素子に設けられる有機物層について述べる。

【0035】発光層は、正孔（ホール）および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には電子一正孔両キャリアーに対して、安定で、かつ蛍光強度の強い化合物を用いることが好ましい。

【0036】正孔注入層は、陽電極からの正孔の注入を容易にする機能を有し、正孔輸送層は、正孔を輸送する機能および電子を妨げる機能を有し、電荷注入層、電荷輸送層とも称される。

【0037】電子注入輸送層は、発光層に用いる化合物の電子注入輸送機能がさほど高くないときなどに設けられ、陰電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を輸送する機能および正孔を妨げる機能を有する。

【0038】正孔注入層、正孔輸送層および電子注入輸送層は、発光層へ注入される正孔や電子を増大・閉じ込めさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0039】なお、電子注入輸送層は、注入機能を持つ層と輸送機能を持つ層とに別個に設けてよい。

【0040】発光層の厚さ、正孔注入層と正孔輸送層とを併せた厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5 ~ 100 nm 程度とすることが好ましい。

【0041】正孔注入層・正孔輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは 1/10 ~ 10 倍程度とすればよい。正孔注入層・正孔輸送層の厚さおよび電子注入層と輸送層を分ける場合は、注入層は 1 nm 以上、輸送層は 20 nm 以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で 100 nm 程度、輸送層で 100 nm 程度である。このような膜厚については注入輸送層を 2 層設けるときも同じである。

【0042】また、組み合わせる発光層や電子注入輸送層や正孔注入輸送層のキャリア移動度やキャリア密度（イオン化ポテンシャル・電子親和力により決まる）を考慮しながら、膜厚をコントロールすることで、再結合

領域・発光領域を自由に設計することが可能であり、発光色の設計や、両電極の干渉効果による発光輝度・発光スペクトルの制御や、発光の空間分布の制御を可能にできる。

【0043】本発明のEL素子の発光層には発光機能を有する化合物である青色蛍光性物質を含有させる。この蛍光性物質としては、例えば、特願平6-110569号に記載のフェニルアントラセン誘導体や、特願平6-114456号に記載のテトラアリールエテン誘導体のような青色発光材料が挙げられる。この他、これに加え、あるいは単体で、キナクリドン、クマリン、ルブレン、スチリル系色素、その他テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等を用いることもできる。これらの中でも上述の青色を発生する物質を選択すればよい。発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、これらの蛍光性物質を蒸着等すればよい。

【0044】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。上述のように、電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、電子注入輸送層の形成も発光層と同様に蒸着等によればよい。

【0045】なお、電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて設層する場合は、電子注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陰電極側から電子親和力の値の大きい化合物の層の順に積層することが好ましい。このような積層順については電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

【0046】また、正孔注入層・正孔輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジン化合物(トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン:TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は2種以上を併用してもよく、併用するときは別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0047】正孔輸送層と正孔注入層は、上記の化合物

のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陽電極(ITO等)側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また陽電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、正孔注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1~10nm程度の薄い膜も、均一かつピンホールフリーとすることができますため、正孔注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。

【0048】正孔注入層・正孔輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着すればよい。

【0049】本発明において、陽電極として用いられる透明電極は、好ましくは発光した光の透過率が80%以上となるように陽電極の材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、例えば、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム(IZO)、SnO₂、ドーパントをドープしたポリピロールなどを陽電極に用いることが好ましい。また、陽電極の厚さは10~500nm程度とすることが好ましい。また、素子の信頼性を向上させるために駆動電圧が低いことが必要である。

【0050】基板材料としては、基板側から発光した光を取り出す構成の場合、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。

【0051】本発明に使用される有機EL発光素子体は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2~20V程度とされる。

【0052】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0053】<実施例1>

【光変換材料の作成1】青色光吸収用の蛍光顔料として、シンロイヒ(株)のシンロイヒカラーFA45Jを用い。緑色光吸収用の蛍光染料として、コダック社のローダミンBを用いた。またバインダーとして、富士ハントエレクトロニクスティクノロジー(株)のネガ型のアクリル系フォトレジストCTを用い(可視光領域での光透過率98%/cm³)、上記蛍光染料と共に有機溶媒(エタノール)に溶解した後、上記顔料を加え、ホモジナイザーで10分間攪拌、分散した。得られた光変換材料を、スピンドル法を用いて10μmの厚さに塗布し、光変換層とした。

【0054】この光変換層の吸収極大波長は、460nm、半値幅は、50nmで、赤色蛍光発光の極大波長は、

590nm、半値幅は、50nmであった。また、460nmの青色から590nmの赤色への変換効率は18%であった。

【0055】<実施例2>

【光変換材料の作成2】実施例1において、青色光吸収蛍光顔料として、シンロイヒカラーFA45Jの代わりに、シンロイヒカラーFZ5005を用いたほかは、実施例1と同様にして色変換材料を作成したところ、実施例1とほぼ同様の結果が得られた。なお、460nmの青色から590nmの赤色への変換効率は15%であった。

【0056】<実施例3>

【光変換材料の作成3】実施例1において、緑色光吸収蛍光染料として、ローダミンBの代わりにローダミン6Gを用いたほかは、実施例1と同様にして色変換材料を作成したところ、実施例1とほぼ同様の結果が得られた。なお、460nmの青色から590nmの赤色への変換効率は13%であった。

【0057】<比較例1>

【光変換材料の作成4】実施例1において、青色光吸収蛍光顔料であるシンロイヒカラーFA45Jを用いることなく、緑色光吸収用の蛍光染料であるローダミンBだけを用いたほかは、実施例1と同様にして色変換材料を作成したところ、460nmの青色から590nmの赤色への変換効率は2%以下と極端に低下した。

【0058】<比較例2>

【光変換材料の作成5】実施例1において、青色光吸収蛍光顔料であるシンロイヒカラーFA45Jの代わりに、青色光吸収蛍光染料として、コダック社のクマリン6を用いたほかは、実施例1と同様にして色変換材料を作成したところ、クマリン6とローダミンBの相互作用による消光現象が認められ、590nmの発光(変換光)は得られなかった。

【0059】[有機EL素子の作製]ガラス基板上にITO透明陽電極をレート10nm/minで100nmの厚さに成膜し、パターンニングした。

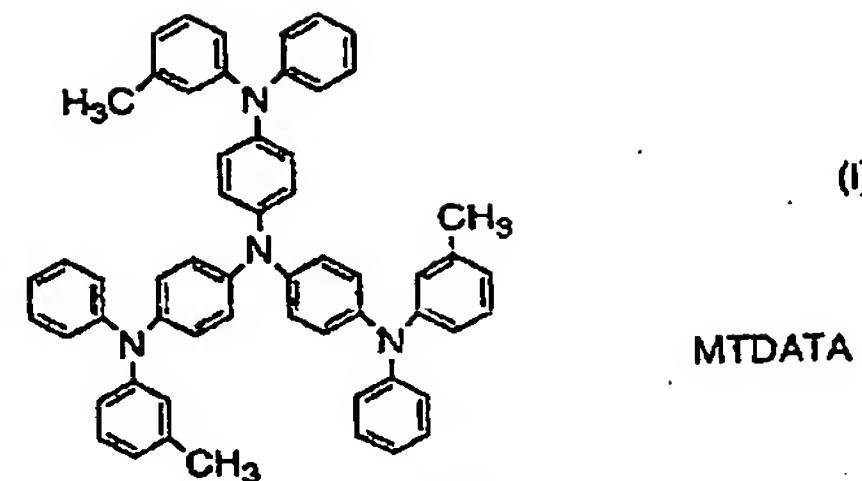
【0060】このときのターゲットにはIn₂O₃にSnO₂(10モル%)とを混入したものを用い、スパッタガスにはArを用い、ガス圧は1Paとした。また、動作温度は80°C、投入電力は1W/cm²、基板・ターゲット間は8cmであった。

【0061】次いで中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。この半透明陽電極表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。

【0062】次いで減圧状態を保ったまま、下記の式(I)で示されるMTDATAを蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着し、正孔注入層とした。

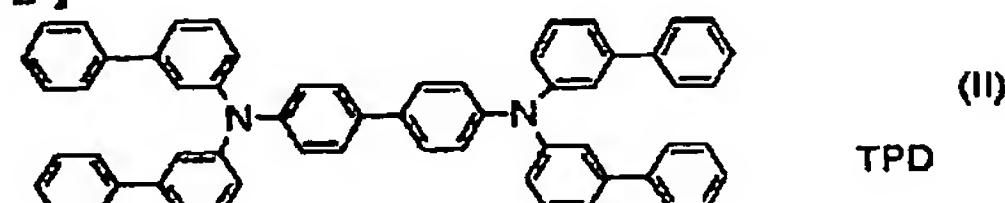
【0063】

【化1】



【0064】次いで減圧状態を保ったまま、下記の式(II)で示されるN,N,N',N'-テトラ-m-ビフェニルートリル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル(TPD)を蒸着速度0.2nm/secで20nmの厚さに蒸着し、正孔輸送層とした。

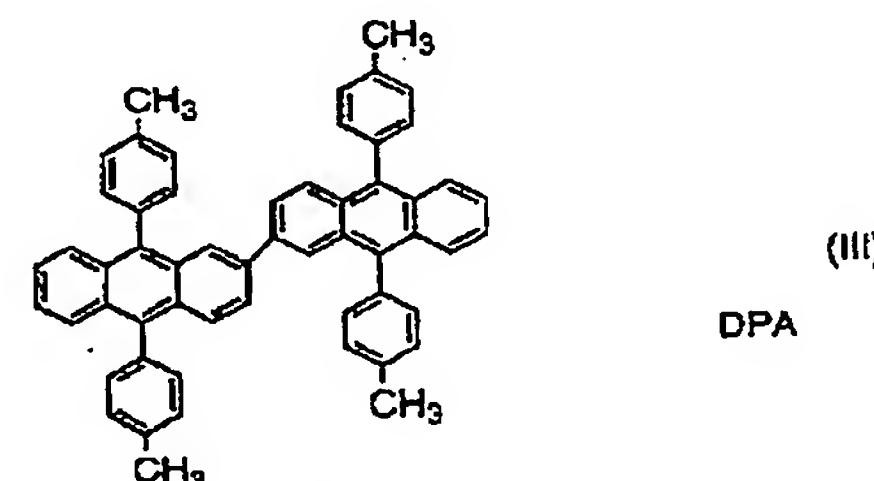
【化2】



【0065】さらに、減圧を保ったまま、下記の式(I)で示されるDPAを蒸着速度0.2nm/secで20nmの厚さに蒸着して、発光層とした。

【0066】

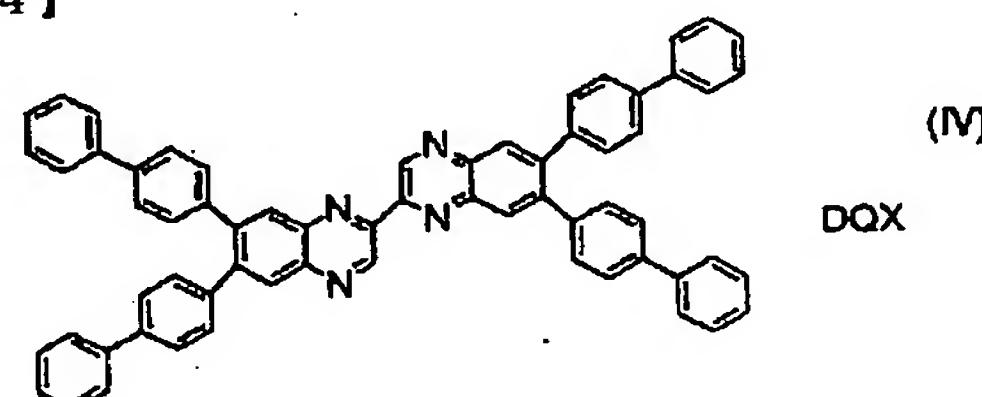
【化3】



【0067】次いで減圧状態を保ったまま、下記の式(IV)で示されるDQXを蒸着速度0.2nm/secで20nmの厚さに蒸着し、電子注入・輸送層とした。

【0068】

【化4】



【0069】次いで、真空蒸着装置からスパッタ装置に移し、Ag・Mgをターゲットとして、DCスパッタ法により陰電極を、レート10nm/minで、230nmの厚さに成膜した。このときのスパッタガスにはArを用い、ガス圧は1Paとした。また投入電力は、100W、基板・ターゲット間は8cmであった。

【0070】最後にAlを200nmの厚さにスパッタして保護層として、有機薄膜発光素子(有機EL素子)を得た。

【0071】この有機薄膜発光素子に直流電圧を印加

し、 1.0 mA/cm^2 の一定電流密度で連続駆動させた。初期には、8.5V、 $4.50 \text{ cd}/\text{m}^2$ の青色（発光極大波長 $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ ）の発光が確認できた。

【0072】【有機ELディスプレイの作製】上記で得られた有機EL素子を素子体とし、上記で作成した光変換材料をパターン形成し、これと青色透過層と、緑色透過層と、赤色透過層として、富士ハント社製のカラーフィルター、カット光が緑は 560 nm 以上の波長の光および 480 nm 以下の波長の光、青は 490 nm 以上の波長の光、赤は 580 nm 以下の波長の光であるものを用い、カラーディスプレイを作製した。

【0073】得られたディスプレイの有機EL発光素子を上記と同様にして駆動したところ、青色発光部が、輝度 $171 \text{ cd}/\text{m}^2$ で、色座標が $x = 0.13, y = 0.10$ 、緑色発光部が、輝度 $310 \text{ cd}/\text{m}^2$ で、色座標が $x = 0.33, y = 0.61$ 、赤色発光部が、輝度 $75 \text{ cd}/\text{m}^2$ で、色座標が $x = 0.61, y = 0.33$ の発光色がえられた。

【0074】

【発明の効果】本発明によれば、青色光から直接赤色光に高い効率で変換可能な色変換材料、および複数の有機EL発光材料を用いることなく、カラー発光が可能で、しかも簡単な構成で高効率、かつ高解像度の有機ELカラーディスプレイを実現できる。

【図面の簡単な説明】

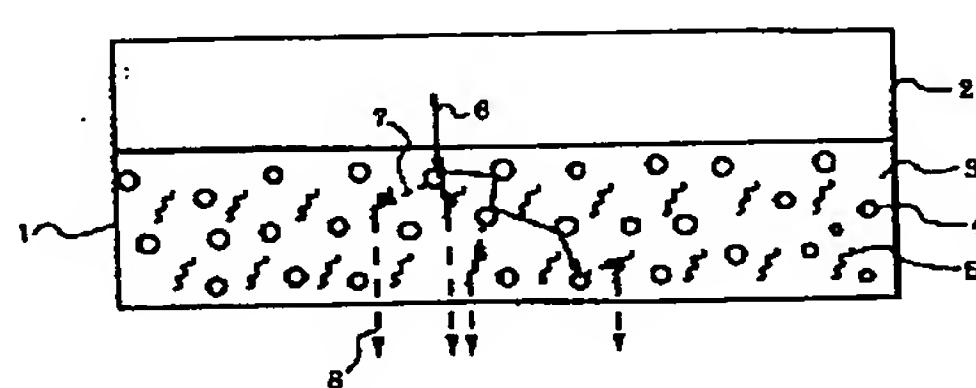
【図1】本発明の光変換材料の具体的構成例を示す概念図である。

【図2】本発明の有機EL発光素子の具体的な構成例を示す概念図である。

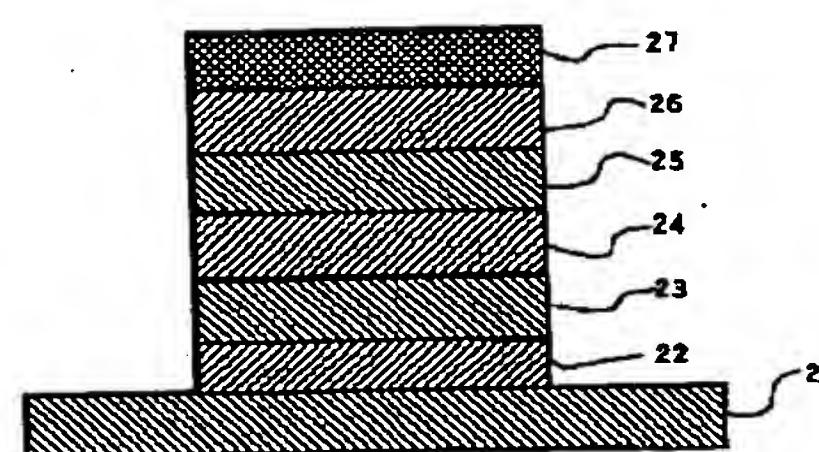
【符号の説明】

1	基板
2	発光体層
3	バインダー
4	蛍光顔料粒子
5	蛍光染料
6	青色光
7	蛍光（緑色）
8	蛍光（赤色）
21	基板
22	陽電極
23	正孔注入層
24	正孔輸送層
25	発光層
26	電子注入輸送層
27	陰電極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 中野 瞳子
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テイ
ーディーケイ株式会社内